

#6  
 PUB. NO.: 61-284070 [JP 61284070 A]  
 PUBLISHED: December 15, 1986 (19861215)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 SAKAI TOSHIYUKI  
 NAKAMURA HIDENORI  
 TAKEUCHI MASATAKA  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-125116 [JP 85125116]  
 FILED: June 11, 1985 (19850611)

## ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a secondary battery with high energy density by forming an electrolyte with a specified alkali metal salt and mixture solvent.

CONSTITUTION: A electrolyte consists of an alkali metal salt indicated in the formula (1) or (2) and a mixture solvent of phosphate ester indicated in the formula (3) and ether family compound, and the content of phosphate ester is limited to 5-30vol%. The concentration of alkali metal salt is 0.5-5mol/l, preferably 1.0-2.5mol/l which is a range of high conductivity. The polymerization of aniline or aniline derivative is performed by anodic oxidation at a current density of 0.01-50mA/cm<sup>2</sup>(sup 2) and an electrolytic voltage of 1-300V. A secondary battery having large energy density, flat discharge voltage, and low self discharge is obtained.

1/7/3  
 DIALOG(R) File 347:JAP10  
 (c) 2003 JPO & JAP10. All rts. reserv.

#5  
 02013277 \*\*Image available\*\*  
 NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 61-227377 [JP 61227377 A]  
 PUBLISHED: October 09, 1986 (19861009)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-068553 [JP 8568553]  
 FILED: April 02, 1985 (19850402)

## ABSTRACT

PURPOSE: To produce a high-performance nonaqueous secondary battery which exhibits good charge-and-discharge reversibility and has a long cycle life, high energy density, a very low self discharge rate and good thermal stability by using a liquid electrolyte which is composed of a special alkali metal salt and a mixture solvent composed of a phosphoric ester and an ether-system compound in a given ratio.

CONSTITUTION: As compared to a secondary battery where propylene carbonate or tetrahydrofuran is used alone, a nonaqueous secondary battery where electrolyte represented by formula (1) or (2) is dissolved in an organic solvent consisting of a mixture solvent prepared by mixing a phosphoric ester represented by formula (3) and an ether-system compound in a given ratio has the following advantages: (i) high energy density, (ii) good flatness of the voltage, (iii) minimal self discharge, (iv) long repetition life, (v) exhibiting special properties at low temperatures and (vi) good thermal stability. Due to its small weight, small size and high energy density, this battery can be advantageously used for portable

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-284070

⑬ Int.CI.  
H 01 M 10/40識別記号 厅内整理番号  
A-8424-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 非水系二次電池

⑯ 特 願 昭60-125116

⑰ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑱ 発明者	獅々倉 利一	横浜市神奈川区入江1-15-312
⑲ 発明者	小沼 博	横浜市磯子区汐見台3丁目2
⑳ 発明者	酒井 敏幸	川崎市中原区北谷町95-1
㉑ 発明者	中村 英則	川崎市高津区北見方604
㉒ 発明者	武内 正隆	川崎市中原区北谷町95-1
㉓ 発明者	小林 征男	相模原市高根2-10-3
㉔ 出願人	昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1丁目13番9号
㉕ 出願人	株式会社日立製作所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉖ 代理人	弁理士 菊地 精一	

## 明細書

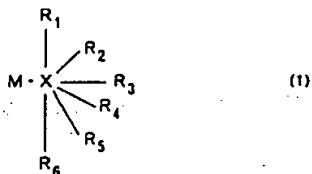
基を示す。)

## 1. 発明の名称

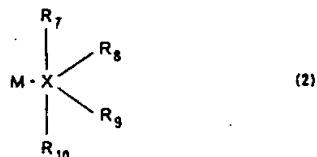
非水系二次電池

## 2. 特許請求の範囲

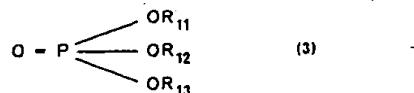
正極にアニリンまたはアニリン導電体の複合体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、電解液が下記の一般式(1)または(2)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Va族の元素を示し、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は異なっていても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記の



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Va族の元素を示し、R<sub>7</sub>～R<sub>10</sub>は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記の



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。但し、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は同時に水素原子であること

い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、Li<sup>+</sup>を負極活性物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、Li<sup>+</sup>が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法（ケー・エム・アブラハム等“リチウム パッテリーズ”，グレー・ビー・カルバノ，編集，アカデミックプレス発行，ロンドン（1983年）；K. H. Abraham et al., in "Lithium Batteries", J. P. Gabano, editor, Academic press, London (1983).）や電解液系に添加物を配合したり、電極自体をAl<sup>3+</sup>と合金化することにより、Li<sup>+</sup>のデンドライトを防止する方法（特開昭59-108281号）等が提案されている。

また、負極活性物質として、アルカリ金属や

はない。）  
で使われるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒とからなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを5～30容量%含有することを特徴とする非水系二次電池。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ低温特性及び熱安定性のすぐれた高性能非水系二次電池に関する。

#### 【従来の技術及び発明が解決しようとする問題点】

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、Ni/Cd電池等がある。これらの二次電池は、単セルの電池電圧がせいぜい2.0V程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電池電圧を高くとることができる二次電池として、Li<sup>+</sup>を負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

Li<sup>+</sup>を電極に用いた場合には、水とLi<sup>+</sup>との高

Li<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup>のごときアルカリ金属合金の他に主鎖に共役二重結合を有する導電性高分子を用いることも知られている（ジャー・エイチ・カーフマン、ジャー・ダブル・カウファー、エー・ジー・ヒーガー、アール・カーナー、エー・ジー・マクダイアミド、フィジックスレビュー、B26巻、第2327頁（1982年）；J. H. Kaufman, J. W. Kawfer, A. J. Neeger, R. Kaner, A. G. MacDiarmid, phys. Rev., B26, 2327 (1982)）。

この方法で用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリバラフェニレン及びポリビロール等がよく知られている。

一方、正極活性物質としては、負極活性物質と同様に、導電性高分子を用いることが知られており、またTiS<sub>2</sub>のごときアルカリ金属等と層間化合物を構成するものや他のカルコゲナイト化合物や無機酸化物等を用いることも知られている。

正極活性物質として用いられる導電性高分子としては、負極に用いられるものと同様にポリアセチ

レンをはじめ、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリバラフェニレン、ポリバラフェニレン誘導体、ポリビロール、ポリビロール誘導体等があり、その他アニリンやアニリン誘導体の重合体が良く知られている。また、カルコゲナイト化合物及び無機酸化物の具体例としては、TiS<sub>2</sub>をはじめ、Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、CoS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などが知られている。

これらの正極活性物質のうち、空気中でその酸化状態、還元状態とも比較的安定であり、電池に用いた場合、放電平坦性が良く、高い充放電電密で作動でき、自己放電が小さく、しかもエネルギー密度が高い活性物質としてあけることができるものは、アニリンまたはアニリン誘導体の組合体である。

ところが上記のごとき正極活性物質及び負極活性物質を用いて、二次電池を構成した場合には、その電池の電解液としては、溶液の電気化学的安定範

団が広い非水溶媒を用いることが必要である。しかし、一般に非水溶媒として用いられているプロピレンカーボネートは、負極においてアルカリ金属カチオンを負極活性物質と可逆的に酸化還元させて電池反応を行なう場合には、負極側の電気化学的安定範囲が狭く、結局このような電池には用いることができないという見点を有する(エー・エス・ディ・アンド・ピー・ピー・スリバン、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティー、第117巻、No.2、第222頁～第224頁(1970年)；A.M.Dey & S.P.Sullivan。

J.Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 2, 222～224 (1970) )。

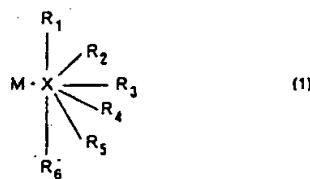
また同様に、従来公知の液状エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン、クオキソラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、及び4-メチルジオキソランのような溶媒を単独で用いても、アルカリ金属塩との高い反応性や、その電導度の電気伝導度が低い等の問題があり、高密度( $1 \text{ mA/cm}^2$ 以上)で充放電を行なうことは不可能であ

り、高エネルギー密度の二次電池を得ることは困難である。

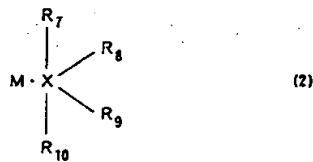
#### [問題点を解決するための手段]

本発明者らは、前記従来技術の欠点を解決すべく試意検討した結果、特定の電解質と特定組成の混合溶媒からなる電解液を用いることによって、充放電の可逆性が良好であり、サイクル寿命が長く、高エネルギー密度を有し、自己放電率が極めて低く、かつ熱安定性の良好な高性能の非水系二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、正極にアニリンまたはアニリン誘導体の複合体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、電解液が下記の一般式(1)または(2)



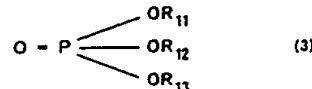
(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第V<sub>a</sub>族の元素を示し、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は異なっていても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第V<sub>a</sub>族の元素を示し、R<sub>7</sub>～R<sub>10</sub>は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、

アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

で表わされるアルカリ金属塩と、下記の一般式(3)



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。但し、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は同時に水素原子であることはない。)

で表わされるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒からなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを5～30容量%含有することを特徴とする非水系二次電池に関する。

本発明で電解質として用いられるアルカリ金属塩は、前記一般式(1)または(2)で表わされるものである。アルカリ金属塩のアルカリ金属カチオンとしては、例えばLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>があげられる。アルカリ金属塩の具体例と

しては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB(Et)}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{F}$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{Cl}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaB(Bu)}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{RbBF}_4$ 、 $\text{RbPF}_6$ 等があげられる。

本発明で用いられる混合溶媒の一方の成分であるエーテル系化合物としては、脂肪族エーテル類、飽和環状エーテル類、芳香族エーテル類があげられる。これらエーテル系化合物の具体例としては、1. 2-クメトキシエタン、1. 2-ジエトキシエタン、1. 3-ジオキソラン、4-メチル-1. 3-ジオキソラン、4. 5-クメチル-1. 3-ジオキソラン、2-メチル-1. 3-ジオキソラン、2. 4-ジメチル-1. 3-ジオキソラン、テトラハイドロフラン、テトラハイドロビラン、2-メチル-テトラハイドロフラン、2. 5-クメチル-テトラハイドロフラン、2-メトキシテトラハイドロフラン、アニソール等があげられる。

また、混合溶媒のもう一方の成分である前記一

般式(3)で表わされるリン酸エステルの具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクロレジル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス(2-クロルエチル)、リン酸トリス(1. 3-ブロム-2-アロビル)、リン酸トリス(2. 3-ブロムプロビル)、リン酸トリス(4-tert-アチルフェニル)及びリン酸トリトリル等をあげることができる。

リン酸エステルとエーテル系化合物との混合割合は、リン酸エステルが混合溶媒の全量に基づいて5~30質量%の範囲内であるように混合される。リン酸エステルの混合割合が本発明の範囲外の場合には、電解液の電気化学的安定範囲が狭く、かつ電気伝導度も低いので、性能の良好な電池が得られない。

電解質としてのアルカリ金属塩の濃度は、0.5~5モル/升、好ましくは電気伝導度の高い濃度の1.0~2.5モル/升の範囲内である。電解液は、アルカリ金属塩が混合溶媒に対して完全に溶解し

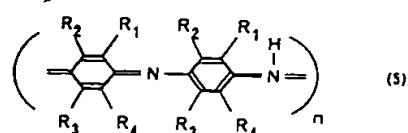
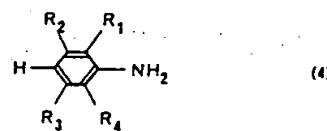
た状態で用いてもよいし、またはアルカリ金属塩が混合溶媒に対して飽和以上の濃度で析出している状態で用いてもよい。かくして得られる電解液は、その電気化学的安定範囲が極めて広い。

本発明において負極活性物質として用いられるアルカリ金属としては $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等があげられ、アルカリ金属合金としては $\text{Li}/\text{Al}$ 、 $\text{Li}/\text{Hg}$ 、 $\text{Li}/\text{Zn}$ 、 $\text{Li}/\text{Cd}$ 、 $\text{Li}/\text{Pb}$ 、 $\text{Li}/\text{S}$ 及びこれらの合金に用いた金属の3種以上の合金等があげられる。また、導電性高分子としてはポリビロール及びポリビロール誘導体、ポリチオフェン及びポリチオフェン誘導体、ポリキノリン、ポリアセレン、ポリバラフェニレン、ポリアセチレン等があげられる。さらに複合体としては、例えば $\text{Li}/\text{Al}$ 合金と各種導電性高分子との複合体があげられる。ここでいう複合体とは、アルカリ金属合金の導電性高分子との2種以上の成分の均一な混合物、積層体および基体となる成分を他の成分で修飾した修飾体を意味する。

本発明の非水系二次電池に用いられる正極活性

質は、下記の一般式(4)で表わされるアニリンまたはアニリン誘導体の置換重合体である。置換重合体の代表的な構造は、下記の一般式(5)で表わされるが、置換重合体の構造は、必ずしも一般式(5)に規定されるものではなく、主鎖のキノイド構造及びベンゾノイド構造は、充電状態、放電状態で変化しうるものであり、また、溶波のpHや付着水分量等により変化しうるものである。

なお、一般式(5)中には、電気化学的にドーピング、アンドーピングするドーパントは除いて示した。



(但し、式中  $R_1 \sim R_4$  は異なっていても同一でよく、水素原子、炭素数が1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリル基またはアリール基を示す。)

また、本発明において正極活性物質として用いられるアニリンまたはアニリン誘導体の酸化還合体は、アニリンまたはアニリン誘導体と共重合可能な他のモノマーとの共重合体であっても良い。共重合体を構成しうる他のモノマーの具体例としては、アセチレン、ビロール、チオフェンおよびベンゼン系化合物等があげられる。

一般式(4)で表わされるアニリンまたはアニリン誘導体の具体例としては、アニリン、2-メトキシーアニリン、3-メトキシーアニリン、2.3-ジメトキシーアニリン、2.5-クメトキシーアニリン、2.6-ジメトキシーアニリン、2-エトキシ-3-メトキシーアニリン、2.5-クフェニルアニリン、2-フェニル-3-メチルーアニリン、2.3.5-トリメトキシーアニリン、2.3-

4-メチルーアニリン、2.3.5.6-テトラメチルーアニリン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

アニリンまたはアニリン誘導体の酸化還合体の製造方法は、モノマーを電気化学的に陽極酸化によって製造する方法、及び化学的に酸化還合して製造する方法がある。

電気化学的酸化の場合には、アニリンまたはアニリン誘導体の場合は陽極酸化により行われ、約0.01~50mA/cm<sup>2</sup>、電解電圧は通常1~300Vの範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以外のいかなる方法をも用いることができる。酸化は水溶液中、アルコール溶媒中またはこれらの混合溶媒中で行われるが、好ましくは水溶液中で行うのがよい。アルコールは生成する酸化還合体が溶解しても、また溶解しなくてもよい。用いるアルコールは、アニリンまたはアニリン誘導体の種類によってかわってくるが、通常、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等が用いられる。

**解**  
好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが3以下、特に好ましくはpHが2以下である。pH調節に用いる酸の具体例としてはHCl、 $HBF_4$ 、 $CF_3COOH$ 、 $H_2SO_4$ 及び $HNO_3$ 等をあげることができると、特にこれらに限定されるものではない。

化学的酸化の場合には、例えばアニリンまたはアニリン誘導体を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過酸化物例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化還合させることができる。この方法によって得られる酸化還合体は、粉末状で得るので、これを分離乾燥して用いることができる。この場合にも、酸化還合体は対応するアニオンがドープした状態で得られる。得られる酸化還合体中には、通常10~90モル% (モノマー単位当り) のアニオンがドーパントとして含まれる。

アニリンまたはアニリン誘導体の酸化還合体のうち、電池の正極として用いた場合、エネルギー密度が高く、充放電の電流密度を比較的大きくと

れる最も好ましいものはポリアニリンである。

本発明の非水系二次電池の電極として用いられる正極及び負極活性物質には、当該業者によく知られているように、他の適当な導電材料、例えばカーボンプラック、アセチレンプラック、金属粉、金属纖維、炭素纖維等を混合してもよい。また、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-アプロピレン-ターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM等の熱可塑性樹脂で補強してもよい。

本発明においては、必要なならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂製の多孔質膜、天然繊維紙やガラス繊維等を隔壁として用いてよい。

また、本発明の非水系二次電池において用いられる電極のある種のものは、酸素または水と反応して電池の性能を低下させる場合もあるので、電池は密閉式にして実質的に無酸素及び無水の状態であることが望ましい。

## 【作用】

本発明において、アルカリ金属塩と、リン酸エスチルとエーテル系化合物とを特定割合で混合してなる混合溶媒とからなる電解液を用いた効果は極めて顕著であり、その作用機構の詳細は明らかではないが、電解質としてのアルカリ金属塩に対して、リン酸エスチルとエーテル系化合物からなる混合溶媒が熱的に安定であり、しかも混合溶媒が電解質自身の分解を抑制する効果があり、そしてまた、電解質の混合溶媒への溶解性が良く、電解液の電気伝導度が従来公知の単独溶媒系に比べて高いため本発明の効果が発現するものと考えられる。特に本発明の混合溶媒においてリン酸エスチルが混合溶媒の全量に基づいて5容量%から30容量%で用いた場合、電解液の電気伝導度を特異的に高く維持できることも大きな効果をもたらす理由と考えられる。

## 【発明の効果】

本発明のリン酸エスチルとエーテル系化合物とを特定割合で混合した混合溶媒を電解液の有機溶

媒として用いた非水系二次電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを単独で用いた二次電池に比較して、(i) エネルギー密度が大きい、(ii) 電圧の平坦性が良好である、(iii) 自己放電が少ない、(iv) 繰り返し寿命が長い、(v) 低温特性が良好である、(vi) 熱安定性が良好である、という利点を有する。

また、本発明の非水系二次電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車及び電力貯蔵用バッテリーとして有用である。

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

負極にLiとAlの原子比が50:50のLi/Al合金を用い、正極にHBF<sub>4</sub>の濃度が1モル/リ及びアニリンの濃度が0.2モル/リの水溶液中で電解重合して製造したポリアニリンを用い、電解液としてLiPF<sub>6</sub>電解質と、リン酸トリメ

チルの混合比が20容量%のリン酸トリメチルと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒からなるLiPF<sub>6</sub>の濃度が1モル/リの溶液を用い、第1図の実験セルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を2.0mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で放電終止電圧を2.0Vに規定し、放電から始め、次いで直ちに充電電気量を正極ポリアニリンの繰り返し単位当たりの分子量(91)に対し40モル%相当(この電気量は、負極に用いたLi/Al合金の全リチウムの反応量の1/3に相当する。)にして、充放電を繰り返したところ、繰り返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(a)の曲線になった。その時の充放電効率は99%であった。また、繰り返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間放電後放電を行なったところ、繰り返し回数4回目の充放電効率が99%であったのに対し、24時間の自己放電テストでの充放電効率は97%であった。この電池の繰り返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極の重量に対する

エネルギー密度は208W·hr/kgであった。なお、電池実験はすべて室温(20°C)で行なった。

## 比較例 1

電解液の溶媒として従来公知のプロピレンカーボネートを単独で用いた以外は、両電極の物質及び重量等はすべて実施例1と全く同様の方法で実験を行なったところ、繰り返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(b)の曲線になった。その時の充放電効率は69%であった。また繰り返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間の自己放電テストを行なったところ、繰り返し回数4回目の充放電効率は93%であったのに対し、自己放電テストでの充放電効率は87%であった。また、繰り返し回数50回目の放電曲線から計算した正極・負極の重量に対するエネルギー密度は121W·hr/kgであった。

## 実施例 2

負極には、山本法(Yamamoto, T. and Yamamoto, A. Chem. Lett. 1977, 353)に記載されている方法に従って、クロロムベンゼンから

グリニャール試薬を用いて合成したポリバラフェニレン粉末をトルエンで数回洗浄後、減圧下で300°Cで加熱処理したもの 100重量部にアセチレンブラック7重量部、液性ポリエチレン(接着剤)7重量部を混合し、この混合物から15mm径の円板状電極を作成し、予め、ポリバラフェニレンの繰り返し単位あたり、LiBF<sub>4</sub>を含む電解液中でリチウムを30モル%相当ドーピングしたものを用いた。正極には、膜として1規定のHBF<sub>4</sub>を用い、酸化剤として(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を用いて、化学的にアニリンを還元したポリアニリン粉末 100重量部にアセチレンブラック10重量部を混合して成形した15mm径の円板状電極を用いた。

電解液としてLiBF<sub>4</sub>電解質と、リン酸トリエチルの混合比が15容量%のリン酸トリエチルと2-メチル-テトラヒドロフランの混合溶媒からなるLiBF<sub>4</sub>の濃度が1モル/ℓの溶液を用い、実施例1と同じセルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を 5.0mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で

放電テストを行なったときの充放電効率は93%であった。

また、この電池の繰り返し回数50回目のエネルギー密度は88W·hr/kgであった。

### 実施例 3

実施例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、温度特性を調べるために、実施例1と同様の条件でサイクル4回目までは、室温(20°C)で電池実験を行ない、次いで電池系を-30°Cに保持しながらサイクル5回目からは、電密、放電終止電圧は、室温時の実験と同様の条件で低温での充放電の繰り返し実験を行なった。この電池の繰り返し回数20回目の充放電効率は99%以上であり、また繰り返し回数20回目の放電カープから実施例1と同様の方法で計算したエネルギー密度は198W·hr/kgであった。さらに、繰り返し回数25回目に、24時間の自己放電テストを行なったところ、この時の充放電効率は98%であった。次いで、26回目のサイクルから、電池系の温度を40°Cに昇温させて温度を40°Cの一定に保ちながら充放電の繰り返

放電終止電圧を2.0Vに規定し、実施例1と同様放電から始めた。次いで直ちに充電電気量を負極ポリバラフェニレンに対し35モル%相当(この電気量は、正極に用いたポリアニリンに対して、アニリン単位当たり(繰り返し単位当たりの分子量を91として)40モル%に相当する。)にして充放電を繰り返したところ、繰り返し回数50回目の充放電効率は99%以上あった。

また、実施例1と同様に繰り返し回数5回目に24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は97%であった。

この電池の繰り返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極の重量に対するエネルギー密度は180W·hr/kgであった。

### 比較例 2

実施例2で用いた混合溶媒の代りに、2-メチル-テトラヒドロフランの単独溶媒を用いた以外は、実施例2と全く同様の方法で電池のサイクルテストを行なった。

この電池の繰り返し回数5回目の24時間の自己

放電を行なったところ、繰り返し回数30回目の充放電効率は99%であった。この時のエネルギー密度は179W·hr/kgであった。さらに40°Cでの自己放電率を調べるために、繰り返し回数35回目の24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は97%であった。

### 比較例 3

比較例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、実施例3と全く同様の条件で温度特性を調べた。

この電池の-30°Cでの充放電効率は97%であり、-30°Cでのエネルギー密度は139W·hr/kgであった。

また、この温度で自己放電テストを行なった時の充放電効率は93%であった。

また40°Cでの繰り返し回数30回目の充放電効率は78%であった。この時のエネルギー密度は112W·hr/kgであった。

また、繰り返し回数35回目に自己放電テストを行なった時の充放電効率は80%であった。

## 比較例 4 ~ 8

実施例 1において用いた混合溶媒の代わりに、表に示した溶媒を用いた以外は、実施例 1と全く同様の方法で電池実験を行なった。その結果を表に示した。

表

比較例	溶 媒	繰り返し回数 4回目の充放 電効率 (%)	24時間の自己 放電後の充放 電効率 (%)	繰り返し回数50回目 のエネルギー密度 (W·hr/kg)
4	テトラヒドロ フラン	75	63	70
5	アセトニトリル	初回から充放電効率は、殆んど0%		
6	1, 3-ジオキ ソラン	94	85	112
7	1, 2-ジメト キシエタン	95	89	116
8	3-メチル -2-オキサゾ リジン	96	90	135

## 実施例 4

2, 3-ジメチル-アニリンを実施例 1と同様に電解重合して得た2, 3-ジメチル-アニリンの液化重合体を正極に用いた以外は、実施例 1と

ものを負極に用いた以外は実施例 1と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いた複合電極のうち、Liの量は正極に用いたポリアニリンの繰り返し単位当たりの分子量に対し、40モル%をドーピングする電気量の2.5倍に相当する重量を使用した。

この電池の繰り返し回数4回目の充放電効率はほぼ100%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は99%であった。

繰り返し回数50回目の充放電効率は99%であり繰り返し回数50回目の放電曲線から計算したエネルギー密度は245W·hr/kgであった。

## 比較例 10

実施例 5で用いた溶媒の代わりに、テトラヒドロフランを用いた以外は、実施例 5と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰り返し回数4回目の充放電効率は76%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は65%であった。

繰り返し回数50回目の充放電効率は24%であり、

全く同様の方法で電池実験を行なった。

この電池の繰り返し回数4回目の充放電効率は、98.5%であり、24時間の自己放電テスト後の充放電効率は97%であった。

また、繰り返し回数50回目のエネルギー密度は171W·hr/kgであった。

## 比較例 9

実施例 4で用いた混合溶媒の代わりに1, 2-ジメトキシエタンの単独溶媒を用いた以外は、実施例 4と全く同様の方法で電池実験を行なった。

この電池の繰り返し回数4回目の充放電効率は92%で、24時間の自己放電テスト後の充放電効率は84%であった。

また、繰り返し回数50回目のエネルギー密度は102W·hr/kgであった。

## 実施例 5

実施例 1で負極活性物質に用いたLiとAlの合金の代わりに、ポリアセチレン20重量部、Al金属60重量%、Li金属20重量%をアルゴンガス雰囲気下で乳ばちにより、均一に混和し、成形した

その時の放電曲線から計算したエネルギー密度は52W·hr/kgであった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例である非水系二次電池の特性測定用電池セルの断面構造図であり、第2図は実施例 1及び比較例 1における繰り返し回数50回目の放電電圧と放電時間との関係を示した図である。

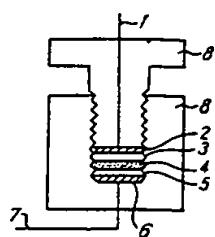
1…負極用リード線	2…負極集電体
3…負 極	
4…多孔質ガラスセパレーター	
5…正 極	6…正極集電体
7…正極リード線	8…テフロン製容器

特許出願人 昭和电工株式会社

株式会社日立製作所

代理人 弁理士 第地精一

第1図



第2図

